

特 許 願 (特許法第30条第1項)
昭和51年5月22日

特許庁長官 片山石郎 殿

1. 発明の名称

硬化性接着剤および充填剤組成物

2. 特許請求の範囲に記載された発明の叙 4

3. 発 明 者

住所 アメリカ合衆国・06001・コネチカット州・セイボーン・
スミット・ロード・144

氏名 リチャード・ディー・リンチ

4. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国・コネチカット州・ハートフォード・ニューイングトン・
ノース・マクナン・ロード・705

名称 ロクタイト・コーポレーション

代表者 ジェームズ・ロッドニー・レフク

国籍 アメリカ合衆国

5. 代 理 人

東京都中央区銀座3-12 銀座ビル4 (561-0271・5386)

(7390) 弁 理 人 押 田 良 久

6. 添付書類の目録

小 冊 子 1 冊
図 面 1 冊
(3) 発 明 説 明 書 1 冊



51 059563
51 039909

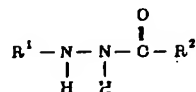
明 細 書

1. 発明の名称

硬化性接着剤および充填剤組成物

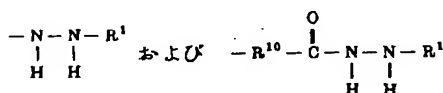
2. 特許請求の範囲

1. 重合促進剤として下記の一般式



(式中 R¹ はアルキル基、シクロアルキル基、アリル基、アルケニル基またはシクロアルケニル基。

R² は水素、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリル基、アルコキシル基、アリロキシル基、カーボニル基、アミノ基または下記の一般式で表わされる基



式中 R¹⁰ は1個から約10個の炭素原子を含むアルキル基、2個から約10個の炭素原子を含むアルケニル基または最高約10個の炭素原子を含む

① 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51-144438

⑬公開日 昭51.(1976)12.11

②特願昭 51-59563

②出願日 昭51.(1976)5.22

審査請求 未請求 (全10頁)

庁内整理番号 7342 48

7102 48

6970 48

7202 48

⑫日本分類

Z4(C)C14

Z4(B)B515

Z5(C)C14Z.1Z

Z6(B)A273.2

⑬Int.Cl²

C09J 3/14

C09K 3/10

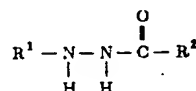
C08L 33/04

C08F 4/40

むアリル基。上記促進剤の量は室温で重合を促進するのに十分な量である。)

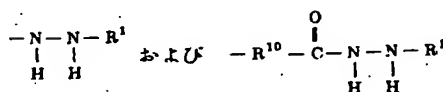
で表わされる化合物を含むことを特徴とする室温で重合可能なアクリレート・エステルと上記エステルの重合を開始させるのに十分な量の遊離基開始剤からなる硬化性接着剤組成物および充填剤組成物。

2. 重合促進剤として下記の一般式



(式中 R¹ はアルキル基、シクロアルキル基、アリル基、アルケニル基またはシクロアルケニル基。

R² は水素、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリル基、アルコキシル基、アリロキシル基、アミノ基または以下の化学式で表わされる基。

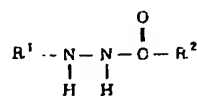


BEST AVAILABLE COPY

(式中 R^{10} は 1 個から約 10 個の炭素原子を含むアルキル基、2 個から約 10 個の炭素原子を含むアルケニル基または最高 10 個の炭素原子を含むアリル基。上記の促進剤の量は室温で重合促進するのに十分な量である。)

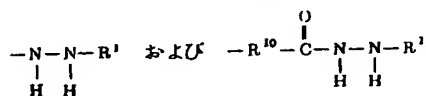
で表わされる化合物を含むことを特徴とする室温で重合可能なアクリレート・エステルと、酸素が実質的に存在しない状態で上記エステルの重合を開始するのに十分な量のパーオキシ重合開始剤と早期重合を防止するのに十分な量のキノン重合阻止剤とからなる硬化性嫌気接着組成物および充填剤組成物。

3. 重合促進剤として下記の一般式



(式中 R^1 はアルキル基、シクロアルキル基、アリル基、アルケニル基またはシクロアルケニル基。 R^2 は水素、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリル基、ア

ルケニル基、シクロアルケニル基、アリル基、アルコキシル基、アリロキシル基、アミノ基または以下の化学式で表わされる基。



(式中 R^{10} は 1 個から約 10 個の炭素原子を含むアルキル基、2 個から約 10 個の炭素原子を含むアルケニル基または最高 10 個の炭素原子を含むアリル基。上記の促進剤の量は室温で重合促進するのに十分な量である。)

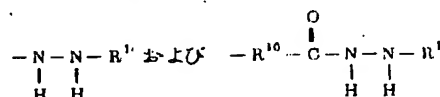
で表わされる化合物を含むことを特徴とする室温で重合可能なアクリレート・エステルと、酸素が実質的に存在しない状態で上記エステルの重合を開始するのに十分な量のパーオキシ重合開始剤と早期重合を防止するのに十分な量のキノン重合阻止剤とからなり、アミン基類またはイミド基類を共重合促進剤として含むことを特徴とする嫌気接着組成物および充填剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

特開 昭51-144438(2)

ルコキシル基、アリロキシル基、カーボニル基、

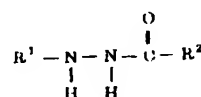
アミノ基または下記の一般式で表わされる基



式中 R^{10} は 1 個から約 10 個の炭素原子を含むアルキル基、2 個から約 10 個の炭素原子を含むアルケニル基または最高約 10 個の炭素原子を含むアリル基。上記促進剤の量は室温で重合を促進するのに十分な量である。)

で表わされる化合物を含み、アミン基類またはイミド基類を共重合促進剤として含むことを特徴とする嫌気接着剤組成物および充填剤組成物。

4. 重合促進剤として下記の一般式



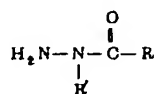
(式中 R^1 はアルキル基、シクロアルキル基、アリル基、アルケニル基またはシクロアルケニル基。 R^2 は水素、アルキル基、シクロアルキル基、ア

本発明は接着、充填組成物、好ましくは嫌気性組成物、すなわち空気の下では液状であるが密着した金属面のような空気が存在しない場合には重合を起す重合可能な組成物を硬化するための新規促進剤に関するものである。

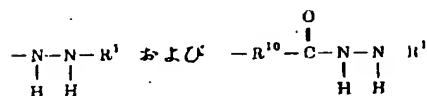
嫌気性接着、充填組成物は当業者にとって周知のものである。多くの文献があるが、例えば米国特許第 2,895,950 号、第 3,043,820 号および第 3,218,805 号を参照されたい。これらの参照文献によると、嫌気性組成物はパーオキシ重合開始剤および通常安定性を高めるための一種類以上の重合抑制剤と組合せた遊離基重合可能アクリレート・エステル・モノマー類(例えばポリエチレン・グリコール・ジメタクリレートおよび周知のウレタン化学から得たウレタン-アクリレート(例えば米国特許第 3,425,988 号)であると一般的に言うことができる。また上記の組成物は、代表的な例をあげるとアミン類、アミド類またはイミド類(例えば、ベンゾイック・スルフィニド)のような一種類以上の遊離基重合の促進

剤を含んでいる。上記の促進剤は非常に重要である。なぜならこれら促進剤は接着、充填組成物の硬化速度を非常に早めるからである。組成物を長期間保存しても効力を失わず、安定性も失わず、またその他の欠点ももたないような重合促進剤を発見するために広範な研究が絶えず行われている。

発表されたより新しい促進剤の中には、バックマンに与えられた米国特許第3,491,076号に記載されているものがある。上記特許はロダニンおよび下記一般式を有する有機ヒドラジド類に関するものである。



(式中、Rは水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリル基またはアルコキシル基である。R'は水素、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基またはジチオカーボニル基である。RおよびR'はN-アミノロダニンのようなリング構造に接続されていてもよい。バックマンの重合促進剤は有



(式中、R¹⁰は1個から約10個の炭素原子を含むアルキル基、2個から約10個の炭素原子を有するアルケニル基または最高10個の炭素原子を含むアリル基。上記の重合促進剤の量は室温で重合を促進するのに十分なものでなければならない) 硬化性接着および/または組成物であつて、好ましくは嫌気性硬化特性を有するものを提供することを目的とする。

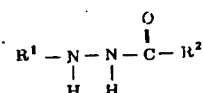
これらの重合促進剤は必要に応じて単独または混合して使用することができる。さらに当業者に促進剤として周知のその他の物質も任意に共重合促進剤として使用することができる。

これらの重合促進剤を含む組成物は優れた硬化速度を有し、長期間にわたつて保存してもその効力を失わず、優れた貯蔵安定性を有する。

本発明はまた二つの表面、特に密着した二つの表面を接着または充填する方法に関するものであ

特開 昭51-144438(3)
用なものではあるが、いくつかの点で完全に満足できるものではない。例えば接着剤にした場合の安定性が低かつたり、硬化速度が遅かつたり、初期重合速度が低かつたりする欠点があつた。

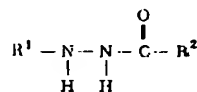
本発明は一種類以上の室温で重合可能なアクリレート・エステル類と、上記エステル類の重合を開始させるのに十分な量の遊離基重合促進剤と、重合促進剤として下記の化学式を有する化合物とからなる、



(R¹はアルキル基、シクロアルキル基、アリル基、アルケニル基またはシクロアルケニル基である。R²は水素、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリル基、アルコキシル基、アリロキシル基、カーボニル基、アミノ基または以下の一般式で表わされる基である。

この密封方法は以下のような方法で行なわれる。すなわち上記の二つの表面の少くとも一方に本発明の接着/充填組成物を塗り、上記二つの表面を端接させた状態で上記組成物を硬化させるという方法である。同様に本発明は本発明の組成物を使用して接合した構造体にも使用される。

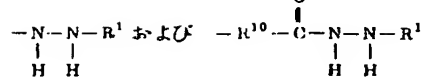
本発明は下記の一般式を有するある種の化合物に関するものである。



(式中、R¹およびR²(以下両方を合わせて「R基」と呼ぶ)は上記と同じものである。これらの化合物は以下に詳細に述べるように、ある種の接着および/または充填組成物の硬化(すなわち重合)を行なうための促進剤として有用であることが知られている。上記重合促進剤の少なくとも一部分は重合可能なアクリレート・エステルまたはアクリレート・エステルの共通溶剤である物質中に溶けるものでなければならない。

R^1 は以下の基の中から選ぶことができる。アルキル基、好ましくは直鎖または有枝の1ないし6個の炭素原子を含む下級アルキル基、より好ましくはメチル基、エチル基、またはイソプロピル基。1個から約8個の炭素原子を含むシクロアルキル基。1個から約10個、好ましくは2個から5個の炭素原子を含むアルケニル基。1個から10個、好ましくは1個から6個の炭素原子を含むシクロアルケニル基。ハロゲン元素で置換されたアリル基、ヒドロキシ基で置換されたアリル基、ニトロ基で置換されたアリル基および下級アルキル基または1個から約8個の炭素原子を含むアルコキシ基で置換されたアリル基を含むアリル基。

R^2 は水素または R^1 の基の中のいずれか、またはアミノ基、または置換されたアミノ基、または例えば1個から約4個の炭素原子を含む下級アルキル基のような非反応性の基に接続しているカルボニル基。 R^3 はまた以下の一般式で表わされる基のいずれかであつてもよい。



(式中、 R^{10} は1個から約10個の炭素原子を含むアルキル基、2個から約10個の炭素原子を含むアルケニル基、または1個から約10個の炭素原子を含むアリル基である。)

上記一般式で表わさせる代表的な化合物は以下のようなものを含むが、これに制限されるものではない。1-アセチル-2-フェニル・ヒドラジン、1-アセチル-2-(p-トリル)ヒドラジン、1-ベンゾイル-2-フェニル・ヒドラジン、1-(1', 1', 1'-トリフルオロ)アセチル-2-フェニル・ヒドラジン、1, 5-ジフェニル-カーボヒドラジド、1-フオーミル-2-フェニルヒドラジン、1-アセチル-2-(p-ブロモフェニル)ヒドラジン、1-アセチル-2-(p-ニトロフェニル)ヒドラジン、1-アセチル-2-(p-メトキシフェニル)ヒドラジン、1-アセチル-2-(2'-フェニルエチル)ヒドラジン

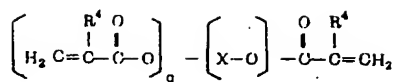
1-アセチル-2-メチル・ヒドラジン、1-フェニルセミカーバジド、2-フェニル-1-ブチルカーバゼイト、およびコハク酸ジ(フェニルヒドラジド)。

本発明の重合促進剤が効力を発揮するのには、各窒素原子上に1個の陽子を必要とするが1個以上の陽子は必要としないように思われる。もし上記の条件が満たされるならば、 R 基の正確な性質は厳格に守られなくても良いように思われる。もちろんこの場合 R 基はその目的のために接合組成物の貯蔵特性や重合促進剤の性質に対して実質的に干渉しないように選ばなければならない。それ故、特定の R 基およびその組合せは実験的、または選択的に決めるべきものであると思われる。もちろん当業者は R 基の最も適当な選択は硬化性エステル・モノマーまたはモノマーの混合物および重合開始剤または使用される任意の共重合促進剤によつて決まることは十分理解できるものと思われる。

接着、充填組成物中に使用する本発明の重合促

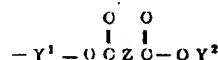
進剤の濃度は全組成物の重量に対して約0.001重量%から約10重量%である。上記の下限以下では、ほとんど効果は認められない。上限の重量%は厳格に守る必要はない。なぜなら約5重量%以上の濃度で使用しても、通常たいした改善は認められないからである。実用上の見地から言えば、0.1-2.0重量%の濃度の範囲が全体的に言つて最も良好な結果が得られる。それ故上記濃度範囲が特に好ましい。

本発明の重合促進剤は、遊離基硬化性アクリレート・エステル系に対して一般に広く利用することができるものと思われる。本発明の重合促進剤は嫌気性硬化系および上記系の中に混入しているアクリレート・エステル・モノマー類と一緒に使用することが特に好ましい。当業者にとつて周知の上記モノマー類はいろいろあり、それらは本発明に使用することができるが、本発明にとつて特に好ましいモノマー類を以下に記載する。まず最初に例としてあげるのは以下の一般式で表わされるポリアクリレート・エステル類である。



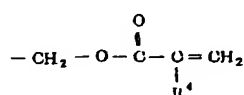
(式中、 R^4 は水素、ハロゲンまたは1個から約4個の炭素原子を有するアルキル基である。 q は少なくとも1、好ましくは1から約4に等しい整数である。 X は少なくとも2個の炭素原子を有し全結合容量が $q+1$ である有機基である。 X 中にある炭素原子の数の上限は、本質的には無制限でいかなる数であつてもモノマーとして使用できる。しかし実際上の見地から言えば、一般的な X 中の炭素原子の数の上限は約50、好ましくは80であり、約20であることが最も好ましい。)

例えば、 X は以下の一般式で表わされる有機基であつてもよい。

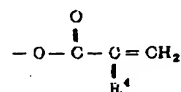


(式中、 Y^1 および Y^2 は、それぞれ、有機基であつて、少なくとも2個の炭素原子、好ましくは2個から約10個の炭素原子を含む炭化水素基で

炭素原子を含むヒドロキシ・アルキル基、または以下の一般式で表わされる基である。



R^4 は水素、ハロゲンまたは1個から約4個の炭素原子を含む低級アルキル基である。 R^6 は水素、ヒドロキシル基、または以下の一般式で表わされる基である。



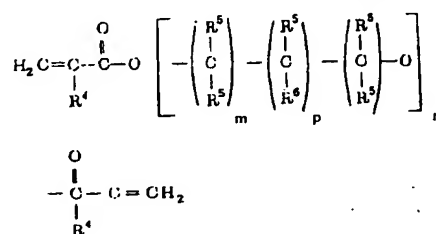
m は少なくとも1、例えば1から約15またはそれ以上、或、好ましくは1から約8に等しい整数である。 n は少なくとも1、例えば1から約40またはそれ以上の数、好ましくは約2から約10に等しい整数である。 p は0または1である。)

上記の一般式で表わされるポリアクリレート・エステル類の代表的な例としては、ジ-またはトリ-およびテトラエチレングリコール・ジメタク

特開 昭51-144438(5)
あることが望ましい。 Z は有機基であつて少なくとも1個の炭素原子、好ましくは2個から約10個の炭素原子を含む炭化水素基であることが望ましい。

その他の種類の有用なモノマー類としてはフランス特許第1581881号に記載されているようなジアルキロールアミン類またはトリアルキロールアミン類(例えば、エタノールアミン類、またはプロパノールアミン類)とアクリル酸との反応生成物がある。

非常に好ましい例としては以下の一般式で表わされるポリアクリレート・エステル類がある。



(式中、 R^5 は水素、1個から約4個の炭素原子を含む低級アルキル基、または1個から4個の炭

リレート、ジ(ペンタメチレングリコール)ジメタクリレート、テトラエチレングリコール・ジアクリレート・テトラエチレングリコール・ジ(クロロアクリレート)、ジグリセロール・ジアクリレート、ジグリセロール・テトラメタクリレート・ブチレングリコール・ジメタクリレート、ネオペンチルグリコール・ジアクリレートおよびトリメチロールプロパン・トリアクリレートがある。

ジ-およびその他のポリアクリレート・エステル類、および上記のポリアクリレートエステル類は特に好ましいことがわかっているが、単官能アクリレート・エステル類(1個のアクリレート基を含むエステル類)も同様に使用することができる。単官能アクリレート・エステル類を使用する場合には、比較的極性を有するアルコール性部分を有するエステルを使用することが特に好ましい。上記の物質は低分子量アルキル・エステル類と比較すると、揮発性が低く、より重要である。極性基は硬化中または硬化後、分子間引力を生じ、その結果より望ましい硬化特性を生じる一方より耐

久性のある充填性または接着性をもたらし傾向がある。不安定水素、複素環式リング、ヒドロキシ基、アミノ基、シアノ基およびハロ極性基の中から極性基を選ぶことが最も好ましい。上記の分類中に入る化合物の代表的な例としては、シクロヘキシル・メタクリレート、テトラヒドロフルフリル・メタクリレート、ヒドロキシエチル・アクリレート、ヒドロキシプロピル・メタクリレート、γ-ブチルアミノエチル・メタクリレート、シアノエチルアクリレートおよびクロロエチル・メタクリレートがある。

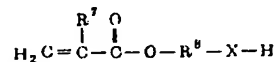
別の望ましい種類のモノマー類は単官能的に置換されたアルキル基または官能置換分上に活性水素原子を有するアリル・アクリレート・エステルを反応させてつくることができる。上記の単官能であり末端がアクリレートで終っている物質を適当な比率で有機ポリイソシアネートと反応させると、すべてのイソシアネート基はウレタンまたはウレイド基に変わる。単官能アルキルおよびアリル・アクリレート・エステル類は、好ましくはそ

(式中、nは2から約6までの整数であり、Bはアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリル基、アラルキル基、アルカリル基および置換または置換されていない複素環式基である。R⁷、R⁸およびXは上記と同じ。)

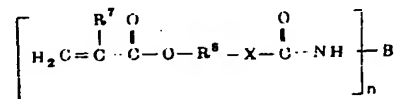
上記のモノマー性生成物の製造に適当なヒドロキシおよびアミノ含有物質の例を以下にあげるが、これに制限されるものではない。ヒドロキシエチル・アクリレート、ヒドロキシエチル・メタクリレート、アミノエチル・メタクリレート、3-ヒドロキシプロピル・メタクリレート、アミノプロピル・メタクリレート、ヒドロキシヘキシル・アクリレート、γ-ブチルアミノエチル・メタクリレート、ヒドロキシオクチル・メタクリレート等。

望ましい有機ポリイソシアネート類は、高級アルケニル・ジイソシアネート類、シクロアルケニル・ジイソシアネート類および8個以上、好ましくは8個から約80個の炭素原子を含む芳香族ジ

特開 昭51-14438(6)
の非アクリレート部分上にヒドロキシまたはアミノ官能基を有するアクリレート類およびメタクリレート類であることが望ましい。本発明の目的に適当なアクリレート・エステル類は以下の一般式を有するものである。



(式中、Xは-O-基または-N-である。R⁹は水素または1個から7個の炭素原子を含む低級アルキル基である。R⁷は水素、塩素、メチル基またはエチル基であり、R⁸は1個から8個の炭素原子を有する低級アルキレン基、フェニレン基およびナフチレン基のうちから選んだ二価の有機基である。これらの基をポリイソシアネートと適当な条件下で反応させると、以下の一般式で表わされる充填性モノマーを生じる。



イソシアネート類、例えば、オクタメチレン・ジイソシアネート、ジユレン・ジイソシアネート、4,4'-ジフェニル・ジイソシアネートおよびトルエン・ジイソシアネートである。

反応させる反応物の比率は幾分変えることができる。しかし一般的に言つて化学的当量から当量を若干超える量の反応物、例えば、1当量を超えるポリイソシアネートを用いることが望ましい。上記の「化学的当量」とは1個のヒドロキシまたはアミノ基に対して、1個のイソシアネートを供給するのに必要な量を意味する。

反応は希釈剤の存在下または非存在下で行なうことができる。好ましい希釈剤としては、脂肪族シクロ脂肪族および芳香族炭化水素のような炭化水素、例えば、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、ヘキサン、ヘプタン等があり、これらを用いることができるが、必要な場合特に充填系との完全な折合いが必要な場合には、他の希釈剤、例えばメチル・イソブチル・ケトン、ジアミル・ケトン、イソブチル・メタクリレート、トリエチレ

ングリコール・ジメタクリレートおよびシクロヘキシル・メタクリレートも有利に使用することができる。

同様に反応が行なわれる温度も広い範囲にわたっている。成分がほぼ化学当量またはそれを若干超える量のイソシアネート反応物を使つて結合が行なわれる場合には、反応に適当な温度は室温またはそれ以下、例えば10℃～15℃から100℃～170℃の温度まで種々様々である。簡単なイソシアネート類を反応させる場合には、好ましくは20℃～30℃までの室温またはそれに近い温度で結合を行なう。過剰量のイソシアネートを使つて高分子量のイソシアネート・アダクト類を製造する場合には、反応物は室温または好ましくは約40℃～150℃の温度に加熱した状態で結合を行なうことができる。反応を約90℃～120℃で行なえば、反応が極めてスムーズに行なわれることが解っている。

本発明のモノマー類は遊離基機構により硬化する。有用な重合開始剤の代表的なものは極めて多

るもの、例えば、アセトフェノン、ベンゾフェノンおよびベンゾイン・エーテル類を含むカーボニル基がある。適当な紫外線重合開始剤としては、1978年5月2日出願された共同出願第356679号に記載されているものがある。

必要な場合には、本発明の接着、充填組成物はモノマー類と共重合することができる反応性希釈剤を使つて製造することができる。上記の希釈剤の代表的な例としては、ヒドロキシエチル・アクリレート、ヒドロキシプロピル・アクリレートのようなヒドロキシアルキル・アクリレート類およびシクロヘキシル・メタクリレートおよびテトラヒドロフルフリル・メタクリレートを含む対応するメタクリレート化合物がある。他の非飽和反応性希釈剤、例えば、スチレン、アクリロニトリルおよびジアリル・フタレートも同様に使用することができる。上記の希釈剤を使用する場合には、その濃度は約60重量%以下、好ましくは約40～約10重量%にすべきである。

本発明の硬化性組成物は二部組成物として調製

特開 昭51-144438(7)
くの種類がある周知のパーオキシ開始剤の任意なものでよい。上記重合開始剤の代表的なものとしては、ベンゾイル・パーオキシのようなジアシル・パーオキシド類、ジターシャリーブチル・パーオキシドのようなジアルキル・パーオキシド類、メチルエチル・ケトン・パーオキシドのようなケトン・パーオキシド類および容易に加水分解するパーエステル類、例えば、ターシャリーブチル・パーアセテート、ターシャリーブチル・パーベンゾエイト、ジターシャリーブチル・ジパーフタレート等がある。特に有用な種類のパーオキシ重合開始剤としては、クレーメン・ヒドロパーオキシド、メチルエチル・ケトン・ヒドロパーオキシド、ターシャリーブチル・ヒドロパーオキシドのような有機ヒドロパーオキシド類がある。上記のものうち、クレーメン・ヒドロパーオキシドが特に望ましい。上記重合開始剤は全組成物に対して約0.01～約10重量%、好ましくは0.1～約5重量%を使用すべきである。その他の有用な種類の重合開始剤としては、紫外線により遊離基を発生す

できることも同様に理解できるであろう。上記の場合、重合開始剤または重合開始剤の組成物の一成分は第一の成分すなわちモノマー成分と使用時において結合する第二の成分を含むことができる。それ故、モノマーを接合する一表面に用い、重合開始剤を第二の表面に塗つて、その後二つの表面を接合するという方法をとることもできる。同様に重合促進剤を別個に第二部材として、接合すべき表面の一方に塗ることもできるし、またはモノマーあるいは重合促進剤と結合させることもできる。

「不活性」表面（例えば、亜鉛またはカドミウムメッキを施した表面）またはかなり広いギャップを有する二つの表面の間に用いる場合には、当業者に周知の種々の下塗り剤のいずれかを用いることが望ましい。適当な下塗り剤としては、トバク等の米国特許第3625980号に記載されているものや、特に1978年1月15日に提出された共同出願第828889号に記載されているチオウレア型のものがある。上記の下塗り剤は希

釈した溶剤溶液のスプレーとして結合する表面の一面または両面に有利に塗ることができる。

本発明の接層／元填組成物は同様に当業者が周知の種々の物質から選択したものであつて、本発明の重合促進剤と一緒に作用する一種類以上の共重合促進剤を含むことができる。適当な共重合促進剤としては、有機アミド類およびイミド類（好ましい例としては、ベンゾイック・スルフィミド）および米国特許第3218305号に記載されている第二級および第三級アミン類がある。上記の共重合促進剤を用いる場合には、僅めて少量、例えば、数 ppm から約5重量%を用いる。

必要な場合には、当業者にとつて周知の他の添加剤を同様に用いることができる。通常用いられる添加剤としては、米国特許第3043820号に記載されているキノン・タイプの重合抑制剤がある。これらのうちで特に好ましいものは、ナフソキノンがある。しかし、ベンソキノンのような酸化性重合抑制剤は、安定性を改善するという点では効果がないように思われる。少なくとも100

前記の貯蔵溶液を、本発明による種々の重合促進剤と、貯蔵溶液10部に対し重合促進剤0.1部の割合で混合した。上記混合物をすべての重合開始剤化合物が溶解し、それにより嫌気硬化特性を有する完全な接層組成物が形成されるまで一時間またはそれ以上の間攪拌した。出来上った接層組成物をガラス管に入れて水浴に入れ82℃に加熱して加速エージング試験を行なつた。ゲル化が起つたかどうかを確かめるためにガラス管をひんばんにチェックし、ゲル化が起つた時間を記録した。この試験において非ゲル化時間の60分は室温における約一年間の貯蔵寿命に相当すると考えてよい。もちろん、非ゲル化時間がもつと長い方が非常に望ましいことは言うまでもない。

接層組成剤の特性をガラス片に上記接層剤を塗り、接層剤が塗つてある表面のうち約1平方インチが重なるように第二のガラス片を第一のガラス片の上に重ねるという方法で測定した。二枚のガラス片が指の力で相互に動かすことができなくなるまでに要した時間を記録した。上記の時間を、

特開 昭51-144438(8)
ppm以上の濃度においては避けることが望ましい。

重合抑制剤は組成物の早期重合を防止するのに充分な量で用いられる。代表的な濃度は約10-1000重量 ppmである。同様に必要な濃度で非常に多くの種類の濃縮剤、可塑剤、染料等も任意に使用することができる。もちろんこれらの物質はその目的のためにインスタント重合促進剤の機能を實質的にそこなわない程度で使用される。これらの添加剤の代表的なものとしては、シリカまたはひまし油をベースとしたチクソトロピック剤および可塑剤およびシラン類から得た接層促進剤、例えばアルコキシ・シラン類がある。

本発明の実施例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1

下記の貯蔵溶液を作成した。

トリエチレングリコール・ジメタクリレート	200部
クレーメン・ヒドロパーオキシド	6部
ベンゾイック・スルフィミド	8.2部
安 定 剤	2.4部

「固定」時間と呼ぶ。もう一つの性能試験を行なつたが、この場合には数滴の接層組成物を直径 $\frac{8}{8}$ インチ、長さ18インチのブラックオキサイドのボルトのネジ山の上に塗り、接層剤が塗られているネジ山に糸合するようにナットをゆるくねじこんだ。15分硬化させた後、ねじをゆるめたために要するトルクを測定するために二種類の試験を行なつた。第一の試験は「破壊」強さ試験で、ナットとボルトの間に最初の相対的運動を生じさせるのに必要なトルクを測定した。第二の試験は、「ブリベール」強さ試験で「破壊」点を越えてナットを180°回転させるのに要するトルクを測定した。

表1は上記試験の結果を示す。

表1 試験特性

重合促進剤	安定性 82℃	ガラス 固定時間	破壊／ブリ ベール強さ
1-アセチル -2-フェニル ヒドラジン	24時間 以上	175分	65/270 インチ ポンド

1-フオーミル -2-フエニル・ ヒドラジン	20 時間	35 分	90/233 インター ボンド
1-アセチル -2 (p-トリル) ヒドラジン	45 分	55 分	28/98 インター ボンド
1-アセチル -2 (p-プロモ フエニル) ヒドラジン	24 時間 以上	100 分	65/190 インター ボンド
1-アセチル -2 (p-ニトロ フエニル) ヒドラジン	24 時間 以上	6 時間	78/98 インター ボンド
1,5-ジフエニル カーボヒドラジド	85 分	30 分	70/223 インター ボンド
対照 (重合促進 剤を含まない)	20 分	8 時間	0/0 インター ボンド

実施例2

硬化性アクリレート・エステル樹脂を2モルの
ヒドロキシプロピル・メタクリレートと1モルの
メチレン・ビスフエニルイソシアネートとを反
応させて製造した。この樹脂を以下の組成を有す
る貯蔵溶液にした。

2-フエニル・ヒ ドラジン			インター ボンド
1-フオーミル 2-フエニル・ ヒドラジン	124 分	60 分	8/0 インター ボンド
1-アセチル 2 (p-トリル) ヒドラジン	103 分	60 分	12/5 インター ボンド
1,5-ジフエニ ルカーボヒドラジ ド	24 時間 以上	24 時間	12/5 インター ボンド
貯蔵溶液 (対照)	67 分	24 時間 以上	0/0 インター ボンド

実施例3

実施例2に記載した同一の硬化性アクリレート
樹脂を使用して、一連の組成物を製造した。以下
の組成を有する貯蔵溶液を製造した。

樹 脂	154.5 部
トリエチレングリコール・ ジメタクリレート	51.5 部
2-ヒドロキシプロピル・ メタクリレート (反応性希釈液)	12.0 部
ポリエチレングリコール・ ジメタクリレート	12.5 部

樹 脂	29.5 部
トリエチレングリコール・ ジメタクリレート (共モノマー)	6.8 部
2-ヒドロキシプロピル・ メタクリレート (反応性希釈液)	2.8 部
ポリエチレングリコール・ ジメタクリレート (反応性希釈液)	2.4 部
ベンゾイック・スルフィミド	0.5 部
クレーメン・ヒドロパーオキシド	1.5 部
アクリル酸 (接着促進剤)	2.7 部
接着剤、安定剤	1.1 部

上記貯蔵溶液 10 部に本発明による種々の重合
促進剤 0.1 部を加えて、少なくとも 1 時間の間
せん状リボン攪拌器を使って高速で混合して接着
組成物を作成した。上記接着組成物は、酸素性硬
化特性を有する。

実施例1と同じ試験を行ない、その結果を表2
に示す。

表2 試験特性

重合促進剤	安定性 82℃	固定時間	破壊/プリ ベール強さ
1-アセチル	135 分	140 分	20/5

アクリル酸 (接着剤) 15.5 部
安定剤および接着剤 5.5 部
上記の貯蔵溶液 50 部を種々の割合で活性硬
化成分、すなわちクレーメン・ヒドロパーオキシド
ベンゾイック・スルフィミドおよび 1-アセチル
-2-フエニルヒドラジンと混合した。これらの
組成物を実施例1と同じ方法で試験し以下の結果
を得た。

表3 試験特性

貯蔵溶液 50 部に対する割合

1-アセチル 2-フエニル ヒドラジド	ベンゾイ クスル ミド	クレー メン ヒドロ パー オキシ ド	安定性 82℃	ガラス 固定 時間	破壊/ プリ ベ ール 強 さ
0	0.5	1.5	80 分	24時間	0/0 インター ボンド
0	0.25	0.75	220 分	24時間	0/0 インター ボンド
0.25	0	1.5	190 分	24時間	48/12 インター ボンド
0.25	0.5	0.75	13 時間	8.6時間	86/12 インター ボンド

実施例 4

実施例 1 と類似の方法で接着、充填組成物を製造した。ただし 1-ベンゾイル-2-フェニル・ヒドラジンおよび 1, 1, 1-トリフルオロ-アセチル-2-フェニル・ヒドラジンは使用しなかった。製造した各接着組成物は優れた安定性と早い硬化速度を有していた。

実施例 5

実施例 1 と類似の方法で接着、充填組成物を製造した。ただし以下のものはアクリレート・モノマーとして使用しなかった。ポリエチレングリコール・ジメタクリレート、エトキシレート化ビス-ソエノール-A・ジメタクリレート、トリメチロールプロパン・トリメタクリレートおよびテトラヒドロフルフリル・メタクリレート。製造した接着組成物は優れた安定性と早い硬化速度を有していた。

特許出願人 ロクタイト・コーポレーション

代 理 人 押 田 良 久

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.